Vergleichende Untersuchungen

über die

gewichtsanalytische

Bestimmung des Kobalts.

Fritz Übelhör.

Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung
der Würde eines **Doktors der Technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Fritz Übelhör.
aus Aschaffenburg.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

ACAD.
HD BAT
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: **20. Dezember 1907.**

München 1908.
Druck von L. Mössl (Inh. Fritz Voglrieder) Klenzestrasse 34.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Assistenten Herrn Dr. K. Daniel im anorganisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Fr. Übelhör.

I. Einleitung.

Die Lehr- und Handbücher der analytischen Chemie empfehlen nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse über das analytische Verhalten des Kobalts für die quantitative Bestimmung dieses Metalles besonders die folgenden Methoden*):

1. Die Fällung des Kobalts als Kobalto- oder Kobaltihydroxyd durch Kali- oder Natronlauge bezw. Bromlauge; das durch Glühen des Niederschlages erhaltene Oxyd wird durch Reduktion im Wasserstoffstrom in metallisches Kobalt übergeführt. Da das nach dieser Fällungsmethode erhaltene Hydroxyd stets kleine Mengen Alkali und Kieselsäure enthält, so sind diese Verunreinigungen noch zu bestimmen und von dem Rohmetallgewicht in Abzug zu bringen. In den meisten Vorschriften wird zur Entfernung des Alkalis das Auswaschen des Metalles empfohlen; von einer Seite wird auch vorgeschlagen,

*) Rose, Analytische Chemie 1871, II. Bd. pag. 124,
Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 1900, I. Bd. pag. 170,
Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie 1902, II. Bd. pag. 96,
v. Miller und Kiliani, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie 1903, pag. 169,
Gauhe, Über die Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels Z. anal. Ch. 4. 53.

das geglühte Kobaltoxyd auszuwaschen und dann erst zu reduzieren.

2. Die Bestimmung des Kobalts als Kobaltsulfat. Diese Methode, die in den angeführten Lehrbüchern empfohlen wird, beruht auf der Überführung der von nichtflüchtigen Bestandteilen freien Kobaltverbindung in Kobaltsulfat, das alsdann kurze Zeit zur schwach dunklen Rotglut erhitzt wird. Bei etwas stärkerer Rotglut verliert es Schwefeltrioxyd, was man daran erkennt, dass sich die Ränder der Salzmasse grau bis schwarz färben.

3. Die electrolytische Bestimmung wird im allgemeinen nach den beiden folgenden Methoden ausgeführt:

a) das Metall wird aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumsulfat abgeschieden,
b) die Abscheidung erfolgt aus der Lösung des Kobaltammoniumoxalates.

4. Die Fällung als Sulfid wird entweder durch Schwefelammonium oder durch Schwefelwasserstoff vorgenommen, je nachdem eine neutrale oder essigsaure Lösung vorliegt. Das erhaltene Sulfid kann dann in Sulfat übergeführt werden oder es wird in heisser Salzsäure gelöst, und das Kobalt nach der unter 1 angegebenen Methode als Metall bestimmt.

Bei der ersten der angeführten Methoden ist vor allem die Umständlichkeit der Operationen, die mit der Reinigung des Rohoxydes verbunden sind, zu beachten, da hierdurch die Wahrscheinlichkeit, Verluste zu erleiden, eine sehr grosse wird. Indessen hat sich diese Bestimmung bis heute doch als die meist verwendete erhalten, wohl deshalb weil eine andere, deren man sich zur einigermassen genauen Bestimmung des Kobalts bedienen könnte, nicht zur Verfügung stand.

Eine beschränktere Anwendung als diese Methode findet die Bestimmung des Kobalts als Kobaltsulfat. Dies ist offenbar nur aus dem Grunde der Fall, weil die Angaben über die einzuhaltenden Temperaturen zu allgemein gefasst sind, und die Grenzen, innerhalb deren die Erhitzung vorgenommen werden kann (damit alle überschüssige Schwefelsäure entfernt ist, aber keine Zersetzung des Sulfats eintritt), verhältnismässig nahe beieinander liegen.

Die Fällung des Kobalts als Metall durch Electrolyse nach den beiden erwähnten Methoden wird zwar empfohlen, ich hatte jedoch nach den Erfahrungen, die ich bei einigen Fällungen aus ammoniakalischer Lösung und aus der Lösung des Kobaltammoniumoxalates machte (vergl. die pag. 10—11 angeführten Versuche), Grund zu der Annahme, dass diese Methoden einer gründlichen Revision bedürfen. Da die Bearbeitung der electrolytischen Fällung des Kobalts schon ursprünglich nicht in meiner Absicht lag, so scheide ich diese Bestimmung aus meiner Betrachtung aus.

Bezüglich des Schwefelkobalts ist zu erwähnen, dass es nur als Abscheidungsform in Betracht kommt. Rose versuchte zwar, das Schwefelkobalt als solches zur Wägung zu bringen, indem er den durch Schwefelammonium bezw. Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag mit Schwefel gemischt im Wasserstoffstrome erhitzte. Diese Versuche misslangen jedoch, da keine Verbindung von einheitlicher Zusammensetzung erhalten werden konnte.

Demnach bleibt vorläufig die Bestimmung des Kobalts als Metall nach vorausgehender Fällung durch Kali- oder Natronlauge diejenige, deren man sich am meisten bedienen wird. Da es nun in manchen Fällen von Interesse sein kann, über die Grösse der Fehler

bezw. über die Notwendigkeit der umständlichen Reinigungsmethoden unterrichtet zu sein, so habe ich zunächst eine grössere Reihe von Fällungen nach dieser Methode ausgeführt, wobei ich besonderen Wert auf die Bestimmung der verunreinigenden Beimengungen legte. Dieselbe Versuchsreihe sollte auch Anhaltspunkte dafür liefern, welche Fehler entstehen, wenn aus den Rohoxydgewichten ohne vorhergegangene Reinigung der Kobaltgehalt berechnet wird. An diese Versuchsreihe schliesst sich eine weitere an, in der die Umwandlung des Schwefelkobalts in Metall auf dem Umwege über das Oxyd näher studiert wird.

II. Kontrollmaterial.

Da es mit Schwierigkeiten verbunden ist, reines Kobaltmetall als Ausgangsmaterial zu erhalten, andererseits die meisten der krystallisierbar zu erhaltenden Kobaltsalze sich für meine Zwecke nicht zur Verwendung eigneten*), so stellte ich mir zunächst eine annähernd normale Kobaltchloridlösung her. Dabei ging ich aus von reinstem, nickelfreiem Kobaltsulfat, das von der Firma Kahlbaum bezogen war. Die qualitative Analyse ergab tatsächlich nur minimale Spuren von Nickel und unbedeutende Mengen Eisen. Um geringe Zinkmengen, deren Nachweis neben grossen Kobaltmengen mit Schwierigkeiten verbunden ist, unter allen Umständen zu entfernen, wurde zunächst in die neutrale Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch nach den in unserem Laboratorium gemachten

*) Hier kommen in erster Linie das Kobaltsulfat und seine Doppelsalze in Betracht. Bei diesen Verbindungen ist indess zu befürchten, dass mit dem Kobalthydroxyd gleichzeitig basische Sulfate ausfallen

Erfahrungen Zink quantitativ aus der Lösung entfernt wird. Der kleine Schwefelwasserstoffniederschlag, der neben wenig Kobalt alles Zink und die allenfalls vorhandenen Spuren der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe enthalten musste, wurde filtriert, und das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs zum Kochen erhitzt, wobei sich noch eine kleine Menge Niederschlages abschied; die nach dem Abfiltrieren verbleibende Lösung wurde mit etwas Bromwasser erwärmt, um die kleine Menge Eisen zu oxydieren. Nach dem Vertreiben des Bromüberschusses wurde das Kobalt portionenweise aus der ammoniakalischen Lösung electrolytisch abgeschieden, durch welche Operation gleichzeitig die vollkommene Entfernung der geringen Menge Eisen beabsichtigt war. Bei der Ausführung der Electrolyse hielt ich mich an die von Cl. Winkler angegebenen Vorschriften (Berg- und Hüttenmännische Ztschr. 1895. 7 pag. 62), nach denen der Electrolyt folgende Zusammensetzung haben soll: 250 ccm Kobaltlösung, die im Liter 11,64 g Kobaltsulfat gelöst enthält, 30 g Ammoniumsulfat, 50 g Ammoniak (s = 0,905) und 250 g Wasser. Die erhaltenen Metallniederschläge löste ich in Salzsäure und sammelte die salzsauren Lösungen solange an, bis der Kobaltgehalt jenem einer Normallösung annähernd entsprach. Ich dampfte diese Lösung ein, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen, nahm den Rückstand mit Wasser auf und verdünnte dann auf nahezu 1000 ccm. Mit dieser absichtlich etwas zu konzentriert dargestellten Lösung führte ich zwei Electrolysen aus, um auf Grund dieser beiden Bestimmungen die Verdünnung vorzunehmen. Hierauf bestimmte ich das spezifische Gewicht dieser Lösung, welches sich als Mittel aus zwei nahezu übereinstimmenden Versuchen zu s = 1,0566

ergab. Von dieser Lösung entnahm ich zwei Proben à 10 ccm, wog dieselben und bestimmte in jeder electrolytisch den Gehalt an Kobalt aus der Oxalatlösung. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wozu erwähnt werden muss, dass bei der ersten Bestimmung das Kobalt nicht vollständig ausgefällt war:

Gewicht der Lösung	Volumen der Lösung	Volumfaktor $i = \frac{10}{v}$	Metall in 10 ccm
10,5527 g	9,9874 ccm	1,00126	0,2932 g
10,5753 g	10,0088 ccm	0,99912	0,2941 g

Demnach ergibt sich der Kobaltgehalt der Lösung zu 0,2936 g pro 10 ccm gegen 0,2950 g der theoretischen Menge.

Der nach dieser Fällungsmethode erhaltene Wert dürfte offenbar zu hoch sein, da das ausgeschiedene Metall stets dunkelgraue Farbe zeigte, mit schwarzen bezw. dunkelbraunen Flecken durchsetzt war und beim Lösen in Salzsäure etwas Kohlenstoff zurückliess. Ich führte deshalb auch einige Fällungen aus ammoniakalischer Lösung aus; auch hiebei erhielt ich ebenso hohe Werte, obgleich immer noch etwas Kobalt in Lösung blieb:

Gew. der Lösung	Volumen	Volumfaktor	Metall
10,5857	10,0186	0,99814	0,2934
10,5798	10,0130	0,99870	0,2946
10,5444	9,9795	1,00205	0,2938

Da aber zur Zeit keine verlässigere Methode zur Verfügung steht, so begnügte ich mich mit diesen Resultaten, indem ich sie nur als Annäherungswerte, jedoch über der Normalen liegend, betrachtete.

III. Experimenteller Teil.

1. Fällung des Kobalts als Kobaltohydroxyd durch Natronlauge.

Die Fällung des Kobalts mit Natronlauge führte ich in der Weise aus, dass ich in einer Porzellanschale 20 ccm Normalnatronlauge nahe zum Sieden erhitzte und dann vorsichtig 10 ccm*) meiner Kobaltchloridlösung unter beständigem Umrühren zufügte. Der anfangs entstehende blaue Niederschlag von basischem Salz nimmt bald rosenrote Farbe an, ein Zeichen, dass jetzt nur Kobaltohydroxyd vorhanden ist. Diesen Niederschlag dekantierte ich dann ca. 6 mal mit heissem Wasser, um ihn hierauf möglichst vollständig aufs Filter zu bringen, ohne jedoch die Schale quantitativ zu reinigen. Bereits während des Dekantierens tritt an Stelle der rosenroten Farbe eine bräunlichrote, die auf teilweise Oxydation des Kobaltohydroxydes zurückzuführen ist. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird solange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat keine Trübung gibt; hierauf wird der Niederschlag bei 110° getrocknet. Die kleine Menge des Niederschlages, die der Schalenwand fest anhaftete

---

*) Die zu den Versuchen verwendeten Lösungen des Kobaltchlorides wurden gewogen und dann mit Hilfe des spezifischen Gewichtes das Volumen V der Lösung berechnet. Die mit dem Quotienten $\frac{\text{Normalvolumen}}{\text{wirkliches Volumen}}$ $\left(\text{in diesem Falle } \frac{10}{V}\right)$ multiplizierten Endresultate beziehen sich dann alle auf 10 ccm der Lösung und sind somit direkt vergleichbar

und die ich deshalb nicht entfernte, löste ich in wenig verdünnter Salzsäure, dampfte die überschüssige Säure ab, nahm alsdann mit wenig heissem Wasser auf und gab diese Lösung zu einer geringen Menge zum Sieden erhitzter Natronlauge, die sich in einer kleinen Porzellanschale befand. Der ausfallende Niederschlag wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Die getrockneten Niederschläge brachte ich dann im Porzellantiegel zur Wägung, nachdem ich ca. 10 Minuten mit einem guten Bunsenbrenner erhitzte, ohne indessen das Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz fortzusetzen. Um das gebildete Kobaltoxyd leicht und vollständig reduzieren zu können, pulverisierte ich dasselbe in einer kleinen Achatreibschale und füllte dieses Pulver möglichst vollständig in ein Porzellanschiffchen, das ich zuvor in einem Wägeröhrchen gewogen hatte. Selbstverständlich wurde der durch das Zerreiben und den Transport des Oxydes bedingte Verlust in Form eines Faktors bei der Berechnung der Resultate berücksichtigt (siehe Kolumne 7 der Tabellen I und II). Das Oxyd zeigte beim Zerreiben in der Achatschale sehr oft verschiedenes Verhalten. Zum Teil war es sehr hart, andere Proben waren sehr weich und leicht zu pulverisieren. Diese letzteren sind nun ebenso wie das gepulverte Kobaltoxyd hygroskopisch, und ich sah mich deshalb veranlasst, das ins Schiffchen gebrachte Oxyd vor der Wägung jedesmal eine Stunde bei ca. 120° zu trocknen. Das Kobaltoxyd reduzierte ich dann in einem Strom von reinem Wasserstoff zu Metall. Der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff passierte zuerst eine Waschflasche mit alkalischer Bleilösung, dann eine solche mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, wurde dann mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet

und über rotglühende Kupferstopfen geleitet. Der die Verbrennungsröhre verlassende Wasserstoff wurde hierauf durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und gelangte dann in ein in einem kleinen Verbrennungsofen liegendes Verbrennungsrohr, in dem ich die Reduktion vornahm. Dem Schiffchen mit Kobaltoxyd legte ich eine Spirale aus Eisendrahtnetz vor, welche ebenso wie das Schiffchen erhitzt wurde. Diese sollte die eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen des Wasserstoffs aufnehmen, damit dieselben nicht von dem aus dem Kobaltoxyd entstehenden Metall absorbiert werden konnten. Die Reduktion führte ich stets zweimal aus, um mich von dem konstanten Gewichte des gebildeten Metalles zu überzeugen. Das auf diese Weise erhaltene Kobalt zeigte fast stets hellgraue Farbe und an manchen Stellen Metallglanz. Ich brachte dann das im Schiffchen befindliche Metall auf ein kleines Filter, wusch es mit heissem Wasser, nachdem ich zuvor die gröberen Metallteilchen mit einem Glasstab zu Pulver zerdrückt und das am Glasstab hängende Metallpulver wieder auf das Filter gespült hatte. Das Metall wurde dann bei ca. 110° getrocknet und wieder ins Schiffchen zurückgebracht. Hiebei verfuhr ich in folgender Weise: das im unteren Teile des Filters liegende Metall zerrieb ich durch vorsichtiges Zusammendrücken des Filters und brachte dann die Hauptmenge des Kobalts in das Schiffchen, sodass ca. $^3/_4$ der Länge desselben mit Metall bedeckt war. In den freigebliebenen Teil des Schiffchens verbrannte ich sodann das Filter. Nachdem ich das Schiffchen nun vorsichtig der ganzen Länge nach erhitzt hatte, um alle vom Filter herrührende organische Substanz zu entfernen, nahm ich die Reduktion in der oben beschriebenen Weise vor.

Tabelle I. Fällung des Kobalts mit Natronlauge und Wägung als Metall.

No.	Gewicht G der Lösung	Volumen V der Lösung $V = \frac{G}{s}$	Faktor i_1 $i_1 = \frac{10}{v}$	Kobaltoxyd Co_3O_4 (brutto)	Metallisches Kobalt berechnet aus Co_3O_4	Verlustfaktor *) $i_2 = \frac{p_1}{p_2}$	$i_1 \cdot i_2$	Metallisches Kobalt brutto gewogen	Metallisches Kobalt netto	Verunreinigung in mg	
										Alkali	SiO_2
1	10,5408	9,9761	1,00239	0,4006	0,2942	1,02462	1,02707	0,2944	**0,2920**	0,2	2,2
2	10,5717	10,0054	0,99946	0,4001	0,2938	1,00376	1,00322	0,2942	**0,2921**	0,7	1,4
3	10,5626	9,9968	1,00032	0,3977	0,2921	1,00252	1,00284	0,2932	**0,2915**	0,6	1,1
4	10,5689	10,0027	0,99973	0,3979	0,2922	1,00429	1,00402	0,2939	**0,2923**	0,5	1,1
5	10,5508	9,9856	1,00144	0,3980	0,2923	1,00353	1,00498	0,2933	**0,2915**	0,4	1,4
6	10,5609	9,9952	1,00048	0,3976	0,2920	1,00252	1,00300	0,2921	**0,2918**	0,2	0,1
7	10,5530	9,9877	1,00123	0,3951	0,2902	1,00203	1,00326	0,2920	**0,2912**	0,1	0,7
8	10,5712	10,0049	0,99951	0,3983	0,2925	1,00428	1,00379	0,2927	**0,2919**	0,4	0,4
9	10,5673	10,0012	0,99988	0,3965	0,2911	1,00278	1,00266	0,2920	**0,2914**	0,3	0,3
10	10,5542	9,9794	1,00206	0,3967	0,2914	1,00584	1,00791	0,2927	**0,2917**	0,8	0,2
11	10,5714	10,0051	0,99949	0,3996	0,2934	1,00578	1,00527	0,2929	**0,2919**	0,5	0,5
12	10,5653	9,9994	1,00006	0,3979	0,2922	1,00303	1,00309	0,2921	**0,2912**	0,5	0,4
13	10,5692	10,0030	0,99970	0,4001	0,2937	1,00603	1,00573	0,2931	**0,2928**	0,3	0
14	10,5772	10,0106	0,99894	0,3987	0,2928	1,00428	1,00322	0,2922	**0,2913**	0,9	0
15	10,5608	9,9950	1,00050	0,3997	0,2935	1,00528	1,00578	0,2935	**0,2931**	0	0,4
16	10,5528	9,9875	1,00125	0,3990	0,2930	1,00580	1,00706	0,2933	**0,2926**	0,2	0,5
17	10,5795	10,0128	0,99872	0,3984	0,2926	1,00504	1,00375	0,2927	**0,2916**	0,6	0,5
18	10,5439	9,9791	1,00209	0,3984	0,2926	1,00658	1,00868	0,2917	**0,2927**	0,4	0,5
19	10,5527	9,9874	1,00126	0,3977	0,2921	1,00151	1,00277	0,2925	**0,2913**	0,7	0,5
20	10,5396	9,9750	1,00250	0,3987	0,2928	1,00379	1,00630	0,2927	**0,2917**	0,4	0,6
21	10,5746	10,0081	0,99919	0,3990	0,2930	1,00453	1,00372	0,2929	**0,2919**	0,6	0,4
22	10,5565	9,9910	1,00090	0,3991	0,2931	1,00606	1,00697	0,2928	**0,2921**	0,5	0,2

23	10,5560	9,9905	1,00095	0,3989	0,2930	1,00277	1,00372	0,2928	**0,2922**	0,4	0,2
24	10,5596	9,9939	1,00061	0,3980	0,2923	1,00303	1,00364	0,2920	**0,2915**	0,3	0,2
25	10,5696	10,0034	0,99966	0,3999	0,2936	1,00427	1,00393	0,2925	**0,2919**	0,6	0
26	10,5665	10,0005	0,99995	0,3971	0,2916	1,00379	1,00374	0,2923	**0,2915**	0,8	0
27	10,5663	10,0003	0,99997	0,3981	0,2924	1,00378	1,00375	0,2931	**0,2916**	0,9	0,6
28	10,5589	9,9932	1,00068	0,3978	0,2922	1,00531	1,00599	0,2929	**0,2923**	0,2	0,4
29	10,5692	10,0030	0,99970	0,3881	0,2850	1,00414	1,00384	0,2931	**0,2916**	0	1,5
30	10,5587	9,9930	1,00070	0,4001	0,2937	1,00276	1,00346	0,2934	**0,2918**	0	1,6
31	10,5492	9,9841	1,00159	0,3995	0,2933	1,00025	1,00184	0,2925	**0,2917**	0,2	0,6
32	10,5688	10,0026	0,99974	0,3978	0,2921	1,00000	1,99974	0,2926	**0,2915**	0,4	0,7
33	10,5456	9,9807	1,00193	0,3998	0,2934	1,00427	1,00621	0,2928	**0,2914**	0,8	0,6
34	10,5889	10,0217	0,99783	0,4006	0,2942	1,01360	1,01142	0,2923	**0,2920**	0,1	0,2
35	10,5452	9,9803	1,00197	0,3981	0,2924	1,00668	1,00866	0,2924	**0,2921**	0	0,3
36	10,6004	10,0325	0,99676	0,3964	0,2911	1,00359	1,00034	0,2926	**0,2923**	0,1	0,2
37	10,5810	10,0142	0,99858	0,4001	0,2937	1,01180	1,01036	0,2928	**0,2920**	0,4	0,4
38	10,5520	9,9867	1,00133	0,3989	0,2930	1,00203	1,00336	0,2926	**0 2924**	0,2	0
39	10,5411	9,9764	1,00236	0,4000	0,2936	1,00436	1,00640	0,2921	**0,2916**	0,2	0,3
40	10,5556	9,9901	1,00099	0,3976	0,2921	1,00207	1,00306	0,2923	**0 2918**	0,3	0,2
41	10,5924	10,0249	0,99751	0,3990	0,2930	1,00438	1,00188	0,2923	**0,2917**	0,3	0,3
42	10,5592	9,9935	1,00066	0,3989	0,2930	1,00177	1,00243	0,2928	**0,2918**	0,8	0,2
43	10,5696	10,0034	0,99966	0,3978	0,2922	1,00429	1,00395	0,2922	**0,2916**	0,4	0,2

*) Vergl. pag 14. p_1 = Kobaltoxydrohgewicht p_2 = Gewicht des im Schiffchen vorhandenen zur Reduktion verwendeten Kobaltoxydes.

Die Differenz aus den beiden Wägungen ergibt den Gehalt an Alkali. Das Alkali ist in dem Metall nicht als Hydroxyd enthalten, da das Waschwasser beim Auswaschen des unreinen Metalles nie alkalische Reaktion zeigte. Das so erhaltene metallische Kobalt löste ich hierauf in einer kleinen Porzellanschale in Salzsäure, verdampfte zur Trockne, nahm das Salz mit verdünnter Salzsäure auf und filtrierte von der geringen Menge Kieselsäure ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde diese gewogen und das erhaltene Gewicht, wie auch der Alkaligehalt von dem Rohmetallgewicht in Abzug gebracht.

In der angegebenen Weise führte ich 43 Versuche aus. Die experimentell bestimmten bezw. berechneten Werte finden sich in der Tabelle I übersichtlich eingetragen.

(Siehe Tabelle I pag. 10 und 11.)

Die nach diesem Verfahren ausgeführten Fällungen sind quantitativ, da sich in den Filtraten niemals Kobalt nachweisen liess; nur bei den Nachfällungen, von denen oben die Rede war, fanden sich ab und zu kleine Mengen Kobalt, weshalb es sich im allgemeinen empfehlen dürfte, sich von der Reinheit der Filtrate zu überzeugen.

Aus der Kolumne 6 der Tabelle ergibt sich, dass die Ermittlung des Kobaltgehaltes unter Zugrundelegung des Kobaltoxydrohgewichtes (für das Kobaltoxyd die Zusammensetzung $Co_3\ O_4$ angenommen) wegen der grossnn Schwankungen, die dasselbe offenbar infolge seines variablen Sauerstoffgehaltes aufweist, nur dann verwendet werden könnte, wenn es sich um ganz geringe Ansprüche an die Genauigkeit handelt. Degegen ist bei Anwesenheit kleinerer Mengen Kobalt, etwa bis zu 50 mg Metall, wobei die

auftretenden Differenzen bereits ins Bereich der Fehlergrenzen fallen, die Berechnung des Metalles aus dem Oxyd $Co_3 O_4$ hinreichend genau. Im übrigen kann den aus den Kobaltoxydgewichten berechneten Resultaten keine grosse Bedeutung beigelegt werden, da ja von vornherein kein Wert darauf gelegt wurde, dieselben zur Gewichtskonstanz zu bringen, es sich vielmehr bloss darum handelte, den Oxydniederschlag zur Behandlung im Wasserstoffstrom vorzubereiten.

Die unter Berücksichtigung des Alkali- und Kieselsäuregehaltes gewonnenen Netto-Kobaltwerte, sind im allgemeinen Schwankungen unterworfen, welche die Verwendung der alkalischen Fällung in vielen Fällen noch anwendbar erscheinen lassen. Eine genaue Methode zur Bestimmung des Kobaltgehaltes einer Lösung stellt dieses Verfahren allerdings nicht dar, zumal wenn man bedenkt, dass die aus der Tabelle ersichtlichen Differenzen bei einem Mittelwert von **0,2918** g Co ca. $\pm$ 1 mg = ca. $\pm$ 0,3 % betragen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die meisten Resultate unter sich gute Uebereinstimmung zeigen und dem Mittelwert ziemlich nahe kommen. Ausserdem kann man sich in anbetracht der vielen Operationen, die das angewendete Verfahren erheischt, nur wundern, dass die erhaltenen Endwerte so nahe bei einander liegen.

Der Mittelwert für die Menge des im Niederschlag zurückgehaltenen Alkalis beträgt 0,4 mg. Es ist hiebei zu beachten, dass der Alkaligehalt aus der Differenz der beiden Metallgewichte bestimmt wurde und deshalb jedenfalls etwas zu hoch sein wird, da ja beim Ueberführen des ausgewaschenenen Metalles in das Schiffchen geringe Verluste eintreten können,

besonders wenn man genötigt ist, mit der Federfahne oder dem Pinsel zu arbeiten.

Was endlich die Werte für die Kieselsäure anlangt, so ist zu bemerken, dass der hohe Kieselsäuregehalt bei den Versuchen 1—5 vermutlich auf die Anwendung käuflicher Natronlauge, wenn auch des reinsten Präparates (Merck, Darmstadt), zurückgeführt werden kann. Für die übrigen Versuche verwendete ich eine nach Küsters Angaben aus Natrium dargestellte Lauge, die in einem Nickelgefäss aufbewahrt wurde.

2. Fällung des Kobalts als Kobaltihydroxyd bei Gegenwart von Bromlauge.

Ich fällte aus 10 ccm meiner Kobaltlösung durch 20 ccm Normalnatronlauge zunächst das Kobaltohydroxyd und oxydierte dieses durch Zugabe der entsprechenden Menge Bromlauge. Diese stellte ich aus 5 ccm Normalnatronlauge und 13 ccm dreiprozentigen Bromwassers dar. Zur Oxydation des Niederschlages setzte ich die Bromlauge portionenweise unter beständigem Umrühren in kleinem Ueberschusse zu. Im übrigen verfuhr ich in derselben Weise, wie bei der Fällung ohne Anwendung von Bromlauge. Der schwarze Niederschlag von Kobaltihydroxyd lässt sich zwar leichter filtrieren als Kobaltohydroxyd, zeigt aber beim Auswaschen die Neigung trüb durch das Filter zu gehen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich in der Tabelle II verzeichnet.

(Siehe Tabelle II pag. 15.)

Die Bruttooxydgewichte sind höher, die daraus berechneten Metallwerte, das Oxyd als $Co_3 O_4$ betrachtet, fallen demgemäss ebenfalls bedeutend höher

Tabelle II. Fällung des Kobalts mit Bromlauge und Wägung als Metall.

No.	Gewicht der Lösung	Volumen der Lösung	Faktor $i_1 = \frac{10}{V}$	Kobaltoxyd Co_3O_4	Metallisches Kobalt berechnet aus Co_3O_4	Verlustfaktor $i_2 = \frac{p_1}{p_2}$	$i_1 \times i_2$	Metallisches Kobalt brutto gewogen	Metallisches Kobalt netto	Verunreinigung in mg	
										Alkali	SiO_2
44	10,5852	10,0181	0,99819	0,4002	0,2940	1,00251	1,00070	0,2914	**0,2911**	0,3	0
45	10,5714	10,0051	0,99949	0,4033	0,2961	1,00149	1,00098	0,2926	**0,2921**	0,1	0,4
46	10,5857	10,0186	0,99814	0,4068	0,2987	1,00647	1,00460	0,2925	**0,2920**	0,4	0,1
47	10,5690	10,0028	0,99972	0,3908	0,2870	1,00648	1,00615	0,2934	**0,2915**	0,8	0,1

aus als die entsprechenden Werte in Tabelle I. Die Nettometallwerte halten sich ungefähr innerhalb derselben Grenzen wie bei der Methode ohne Anwendung von Brom. Vorteile gegenüber dem anderen einfacheren Verfahren besitzt diese Fällungsmethode nicht.

3. Fällung des Kobalts als Sulfid.

Die Fällung des Kobalts als Sulfid führte ich nach den in unserem Laboratorium bei Nickelsulfidfällungen gemachten Erfahrungen in folgender Weise aus: Ich erhitzte die Kobaltlösung, die stets inbezug auf Kobalt $\frac{1}{10}$ normal, inbezug auf Ammoniumacetat normal und inbezug auf Essigsäure $\frac{1}{10}$ normal war, zum Sieden und leitete dann einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein; nach 5 Minuten entfernte ich den Brenner, setzte aber das Einleiten des Schwefelwasserstoffs bis zum Erkalten der Lösung fort. Hierauf filtrierte ich sofort; zum Ausspülen der Bechergläser und zum Auswaschen des Niederschlages verwendete ich Schwefelwasserstoffwasser. Beim Beginn des Aus-

waschens ging der Niederschlag in einigen Fällen trüb durchs Filter, nach einmaligem Zurückgiessen des trüben Waschwassers blieb dasselbe jedoch immer klar. Der ausgewaschene Niederschlag wurde bei 110° getrocknet. Ich leitete sowohl in das Filtrat als auch in das Waschwasser einer jeden Fällung noch ca. 1 Stunde Schwefelwasserstoff ein, liess über Nacht stehen und fand diese Flüssigkeiten immer kobaltfrei.

a) Abrösten des Sulfides und Wägung als Oxyd.

Meine Absicht war, durch Abrösten des Sulfides zu einem Oxyd von der annähernden Zusammensetzung $Co_3 O_4$ zu gelangen, das von Zimmermann (Ann. Chem. **232,** pag. 324) als an der Luft glühbeständigste Kobaltsauerstoffverbindung angegeben wurde. Zu diesem Zwecke setzte ich eine 10 ccm meiner Kobaltlösung entsprechende Sulfidmenge im Goochtiegel wiederholt der Temperatur eines Muffelofens aus. Es zeigte sich dabei, dass es kaum möglich ist, konstantes Gewicht zu erhalten. Der aus dem niedrigsten Oxydgewicht berechnende Wert ist 0,2835 g Co.

Da aus diesem einen Versuch bereits deutlich hervorgeht, dass grössere Kobaltmengen sich zur Überführung in ein Oxyd von konstanter Zusammensetzung nicht eignen, ging ich zu Versuchen mit kleineren Quantitäten über und begann mit Kobaltmengen, die 1 ccm meiner Lösung entsprechen. Die erhaltenen Zahlen finden sich in Tabelle III zusammengestellt. In Kolumne 5 dieser Tabelle ist bei jedem Gewicht Art und Dauer des Erhitzens angegeben; G = Gebläse, M = Muffelofen. 5′ G bedeutet, dass der Niederschlag vor dem Wägen 5 Minuten auf dem Gebläse erhitzt wurde. (Siehe Tabelle III pag. 17.)

Tabelle III. Bestimmung kleiner Kobaltmengen als Oxyd, Co_3O_4.

No.	Gewicht der Lösung	Volumen V der Lösung	Volumfaktor $i = \frac{a}{V}$	Kobaltoxyd Co_3O_4	Kobalt berechnet aus Co_3O_4	Kobalt Mittelwert aus den alkalischen Fällungen	Differenz in mg
48	1,0642	1,0072	0,9929	0,0391 (5′G)	0,0287		— 0,5
				0,0389 (10′G)	0,0286		— 0,6
				0,0387 (60′M)	0,0284		— 0,8
49	1,1165	1,0567	0,9463	0,0392 (5′G)	0,0288		— 0,4
				0,0390 (10′G)	0,0286		— 0,6
				0,0385 (60′M)	0,0283		— 0,9
50	1,1379	1,0769	0,9286	0,0422 (5′G)	0,0318	0,0292	+ 1,6
				0,0390 (10′G)	0,0286		— 0,6
				0,0390 (15′M)	0,0286		— 0,6
51	1,0428	0,9869	1,0130	0,0397 (5′G)	0,0292		0
				0,0393 (10′G)	0,0289		— 0,3
				0,0393 (15′M)	0,0289		— 0,3
52	2,0739	1,9626	1,0199	0,0792 (10′G)	0,0582		— 0,2
				0,0788 (10′G)	0,0579		— 0,5
				0,0786 (15′G)	0,0577		— 0,7
				0,0782 (15′G)	0,0574		— 1,0
				0,0759 (30′M)	0,0557		— 2,7
				0,0753 (45′M)	0,0553		— 3,1
53	2,1479	2,0328	0,9838	0,0801 (10′G)	0,0588		+ 0,4
				0,0793 (10′G)	0,0582		— 0,2
				0,0782 (15′G)	0,0575		— 0,9
				0,0787 (15′G)	0,0578		— 0,6
				0,0777 (30′M)	0,0570		— 1,4
				0,0769 (45′M)	0,0565	0,0584	— 1,9
54	2,0324	1,9235	1,0400	0,0774 (10′G)	0,0568		— 1,6
				0,0788 (15′G)	0,0579		— 0,5
				0,0778 (15′G)	0,0571		— 1,3
				0,0747 (45′M)	0,0548		— 3,6
				0,0784 (60′M)	0,0576		— 0,8
55	2,0056	1,8981	1,0540	0,0778 (10′G)	0,0571		— 1,3
				0,0778 (15′G)	0,0571		— 1,3
				0,0776 (15′G)	0,0570		— 1,4
				0,0755 (45′M)	0,0554		— 3,0
				0,0795 (60′M)	0,0584		0
56	3,2012	3,0297	0,9920	0,1164 (15′G)	0,0855		— 2,1
				0,1174 (15′G)	0,0862		— 1,4
				0,1128 (30′M)	0,0828		— 4,8
				0,1191 (30′M)	0,0874		— 0,2
				0,1128 (15′M)	0,0828		— 4,8
57	3,1890	3,0182	0,9940	0,1178 (15′G)	0,0865	0,0876	— 1,1
				0,1158 (15′G)	0,0850		— 2,6
				0,1124 (30′M)	0,0825		— 5,1
				0,1120 (30′M)	0,0822		— 5,4
				0,1117 (15′M)	0,0820		— 5,6

No.	Gewicht der Lösung	Volumen V der Lösung	Volumfaktor $i = \frac{V}{a}$	Kobaltoxyd Co_3O_4	Kobalt berechnet aus Co_3O_4	Kobalt Mittelwert aus den alkalischen Fällungen	Differenz in mg
58	4,1430	3,9210	1,0200	0,1599 (30'G)	0,1174	0,1168	+ 0,6
				0,1483 (30'M)	0,1089		— 7,9
				0,1518 (30'M)	0,1114		— 4,4
				0,1563 (15'M)	0,1148		— 2,0
59	4,1759	3,9522	1,0120	0,1619 (30'G)	0,1189		+ 2,1
				0,1593 (30'M)	0,1169		+ 0,1
				0,1499 (30'M)	0,1101		— 6,7
				0,1575 (15'M)	0,1157		— 1,1

Aus den Versuchen 48—51 geht hervor, dass bei Anwesenheit von Kobaltmengen bis zu ca. 30 mg die entsprechende Sulfidmenge durch 15 Minuten dauerndes Glühen auf dem Gebläse annähernd vollständig in eine Verbindung von der Zusammensetzung Co_3O_4 übergeführt werden kann, und dass ein weiteres, $^1/_4{}^h$ bis 1^h währendes Erhitzen im Muffelofen keine oder eine kaum nennenswerte Abnahme mehr zur Folge hat. Wenn man die beim Erhitzen auf dem Gebläse erhaltenen Werte in Betracht zieht, so weichen sie im Maximum um — 0,6 mg = ca. 1,5 % von dem als richtig angenommenen Mittelwerte der alkalischen Fällungen ab. Es ist dies ein Betrag, der die Anwendung dieses Verfahrens unter Beschränkung auf die angegebenen geringen Substanzmengen als nicht empfehlenswert erscheinen lässt. Handelt es sich dagegen um die Bestimmung solch' kleiner Kobaltmengen als Gemengteil anderer Substanzen z. B. bei der Analyse von Legierungen, Erzen etc., wobei die gewonnenen Werte in ihrem Verhältnis zur eingewogenen Gesamtsubstanzmenge prozentisch zum Ausdruck gebracht zu werden pflegen, so kann dieses sumarische Verfahren unbedenklich zur Anwendung kommen, da ja für einen solchen Fall die Fehler die

üblich erlaubten Grenzen nicht überschreiten (0,6 mgr bei Anwendung von 500 mgr Substanz = 0,12 %).

Bei den Versuchen 52—55 tritt bereits die Veränderlichkeit des Sauerstoffgehaltes des Kobaltoxydes beim Glühen deutlich hervor. Die beim Erhitzen auf dem Gebläse erzielten Werte sind fast durchweg grösser als bei den Versuchen 48—51. Beim Erhitzen im Muffeloffen erhält man beträchtlich schwankende Zahlenwerte, und es ist nicht möglich, dabei einigermassen konstante Gewichte zu erhalten, sodass man sagen kann, dass das Abrösten einer 50 mg Kobalt entsprechenden Sulfidmenge nur bei bescheidenen Ansprüchen an die Genauigkeit ausgeführt werden darf. In noch höherem Masse trifft dies zu für die Versuche 56—59.

b) Abrösten des Sulfides und Wägung als Metall.

Nachdem es nicht möglich war, grössere Kobaltsulfidmengen in ein Oxyd von konstanter Zusammensetzung überzuführen, stellte ich weitere Versuche an, die den Zweck hatten, eine gegebene Menge Kobaltsulfid durch Überführung in Metall auf dem Umwege über ein Oxyd beliebiger Zusammensetzung in wägbare Form zu bringen. Rose schlug bereits einen ähnlichen Weg ein, indem er das Sulfid in Salpetersäure löste, die Lösung im Tiegel verdampfte, das Salz glühte, die letzten Schwefelsäure-Spuren entfernte und dann das erhaltene Oxyd im Wasserstoffstrom reduzierte.

Noch bequemer als dieses von keiner Seite mehr benutzte, keineswegs einfache und vertrauenerweckende Verfahren und auch aussichtsreicher schien mir die direkte Reduktion des durch Abrösten

erhaltenen Oxydes zu sein. Ich stellte mir aus 10 ccm meiner Lösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoff das Sulfid her, filtrierte dasselbe und brachte den getrockneten Niederschlag in einen Porzellantiegel, in den ich vorher das von der Hauptmenge des Niederschlages befreite Filter verbrannte. Ich erhitzte nun den mit einem Glasstab fein zerdrückten Niederschlag im schiefstehenden, halboffenen Porzellantiegel mit kleiner Flamme, wodurch das Schwefelkobalt teilweise abgeröstet wurde. Hierauf brachte ich den Tiegel für die Dauer einer Stunde in den Muffelofen. Es ist hiebei darauf zu achten, dass die Temperatur des Ofens nicht zu hoch steigt, da das Kobaltoxyd dann zusammenschmilzt und nicht mehr aus dem Tiegel entfernt werden kann. Das erhaltene Oxyd zerdrückte ich im Tiegel mit einem Glasstab zu einem möglichst feinen Pulver, reinigte den Glasstab mit etwas Filtrierpapier und verbrannte das Stückchen Filtrierpapier in das gewogene Porzellanschiffchen, in welches ich hierauf das Oxyd, so gut es sich aus dem Tiegel entfernen liess, überführte. Dann erhitzte ich das Oxyd in bekannter Weise im Wasserstoffstrom zur Gewichtskonstanz. Der im Tiegel zurückgebliebene, kleine Teil des Oxydes (höchstens 3,0 mg) wurde nochmals geglüht, gewogen, unter Annahme der Zusammensetzung $Co_3 O_4$ in Metall umgerechnet, und diese kleine Metallmenge zu dem durch Reduktion erhaltenen Kobalt addiert. Nach den in unserem Laboratorium gemachten Erfahrungen sind solche sulfidische Niederschläge stets kieselsäurefrei! Ein Alkaligehalt ist nicht zu erwarten, da ich zu den Versuchen kein alkalihaltiges Reagens verwendete.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultale sind in der Tabelle IV zusammengestellt. Wie daraus

Tabelle IV. Fällung des Kobalts als Sulfid und Wägung als Metall.

No.	Gewicht der Lösung	Volumen der Lösung	Volumenfaktor	Metallisches Kobalt gewogen	Kobalt berechnet a. d. im Tiegel gebliebenen Menge Co_3O	Kobalt netto
60	10,5714	10,0051	0,99949	0,2902	0,0022	0,2924
61	10,5834	10,0164	0,99840	0,2909	0,0015	0,2924
62	10,5591	9,9934	1,0007	0,2916	0,0004	0,2920
63	10,5988	10,0310	0,9997	0,2920	0,0004	0,2924
64	10,5630	9,9971	1,0003	0,2913	0,0007	0,2920

ersichtlich ist, werden nach dieser Methode unter sich sehr gut übereinstimmende Nettokobaltwerte erzielt. Im Verhältnis zu den entsprechenden bei den alkalischen Fällungen gewonnenen Endwerten sind dieselben etwas höher. Es lag die Vermutung nahe, dass dieses kleine Plus vielleicht von einem geringen, vom Sulfid noch herrührenden Gehalt an Schwefel bedingt sein könne. Um mich darüber zu vergewissern, untersuchte ich 2,8750 g Metall, das ich nach diesem Verfahren gewonnen hatte und worunter sich auch die bei den Versuchen 60—64 gewonnenen Metallmengen befanden, auf einen Gehalt an Schwefel; hiebei nahm ich Rücksicht auf das Vorhandensein von Sulfat- und Sulfidschwefel. Ich löste das Metall in einem Kölbchen in ca. 6 n Salzsäure unter Erwärmen und Durchleiten von Kohlendioxyd; die entwickelten Gase leitete ich in ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd und prüfte sowohl die Kobaltlösung als auch die ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung nach vorherigem Eindampfen auf Schwefelsäure. Die Kobaltlösung erwies sich als vollkommen schwefelsäurefrei, ein Zeichen dafür dass das Metall nach der Reduktion kein Sulfat mehr enthielt. Die ammoniakalische Wasserstoffsuper-

oxydlösung ergab 6 mg $BaSO_4$ = 0,83 mg S = 0,03 % S, eine Menge, die praktisch vollkommen vernachlässigt werden kann.

Wie bereits früher erwähnt, ist der Gehalt der von mir verwendeten Lösung nicht genau bekannt. Mit grosser Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dass, wie bereits oben erwähnt, der auf electrolytischem Wege ermittelte Titer 0,2935 g Co pro 10 ccm einen zu hohen Wert darstellt. Diese Annahme stimmt sowohl mit den bei den alkalischen sowie den sulfidischen Fällungen gewonnenen Resultaten überein. Wenn man überlegt, dass bei dem letzteren Verfahren zur Ermittlung des Kobaltgehaltes der Lösung Verluste irgend welcher Art ausgeschlossen sind, andererseits nur eine Erhöhung der Resultate durch einen Gehalt des Metalles an Schwefel, von dessen Abwesenheit ich mich jedoch überzeugte, zu befürchten wäre, so ist ohne weiteres anzunehmen, dass diese Werte den wirklichen Gehalt meiner Lösung angeben. In der Tat sind sie im Durchschnitt etwas höher als die aus den alkalischen Fällungen erhaltenen Kobaltnettowerte, ein Umstand, der darin seine genügende Erklärung finden kann, dass bei den zahlreichen Operationen, wie sie mit der Überführung des Kobalthydroxyds in reines Metall verbunden sind, notwendigerweise Verluste entstehen müssen.

IV. Zusammenfassung.

Nachdem zur Zeit weder die electrolytische Bestimmungsmethode noch die Wägung als Sulfat als hinreichend genau für die Bestimmung namentlich grösserer Kobaltmengen gelten können, stand von den bisher verwendeten Verfahren nur mehr die Fällung als Kobalthydroxyd und die Überführung in Metall zur Verfügung.

Diesem umständlichen und verhältnismässig zeitraubenden Verfahren gegenüber ist die von mir bearbeitete Fällung des Kolbalts als Sulfid, Rösten desselben und Überführung des erhaltenen Oxydes in Metall wegen ihrer raschen Ausführbarkeit und des Fortfallens jeglichen Reinigungsverfahrens vorzuziehen, und es ist sicher, dass auch die erhaltenen Resultate (s. Tab. IV) der Wahrheit näher kommen als die bei irgend einem der anderen Verfahren gewonnenen Werte.